

Jenni Pieti

JATKUVATOIMISTEN YMPÄRISTÖMITTAUSLAITTEIDEN KOEJAKSO STORA ENSOLLA

JATKUVATOIMISTEN YMPÄRISTÖMITTAUSLAITTEIDEN KOEJAKSO STORA ENSOLLA

Jenni Pieti
Opinnäytetyö
Syksy 2014
Energiatekniikan koulutusohjelma
Oulun ammattikorkeakoulu

TIIVISTELMÄ

Oulun ammattikorkeakoulu

Energiatekniikan koulutusohjelma, ympäristötekniikan suuntautumisvaihtoehto

Tekijä: Jenni Pieti

Opinnäytetyön nimi: Jatkuvatoimisten ympäristömittauslaitteiden koejakso Stora Ensolla

Työn ohjaajat: Matti Nieminen, Ilkka Laakso, Sami Tiuraniemi

Työn valmistumislukukausi ja -vuosi: Syksy 2014 Sivumäärä: 37 + 7 liitesivua

Opinnäytetyön toimeksiantaja oli Stora Enso Oyj, jonka Oulun tehtaasta Oulujokeen laskettavien vesien tilan seurantaan haluttiin etsiä uusia ratkaisuja. Ennen jatkuvatoimisten ympäristömittareiden ostopäätöstä laitteisto asennettiin 90 päivän koejaksoa varten. Koejakson tarkoituksena oli osoittaa, että laitteisto pystyy havaitsemaan poikkeavat tilanteet veden laadussa ja arvioida laitteiston tarvitseman huoltovälin pituus.

Tässä opinnäytetyössä seurattiin Stora Enso Oyj:n Oulun tehtaan öljynerotusaltaaseen asennettujen jatkuvatoimisten ympäristömittalaitteiden kolmen kuukauden koejaksoa. Laitteistoon kuuluu UV-fluorometrianhuri EnviroFlu-HC öljyn määrittämiseen vedestä, SAC254-absorptiokerrointa mittaava Lisa-anturi ja McVan NEP95XX -optinen sameusanturi. Ennen laitteiston asennusta öljynerotusaltaan olosuhteita kartoitettiin lämpötila-, pH-, johtokyky- ja COD-mittauksilla ja öljymäärittäyksillä. Laitteiston EnviroFlu- ja Lisa-antureiden reagointia altaaseen mahdollisesti pääseviin aineisiin testattiin laitteiston toimittajan EHP-Tekniikka Oy:n tiloissa. Laitteiston asentamisen jälkeen seurattiin laitteiston antamia tuloksia internetin tietopalvelussa ja yritettiin selvittää, mistä poikkeuksellisen suurten PAH(öljy)-, SAC254- tai sameuspitoisuuksien kuvaajaan aiheuttamat piikit tuloksissa johtuivat. Normaalitasoon nähden suurten pitoisuuksien syitä oli hankala saada selville, koska vedet tulevat öljynerotusaltaaseen viiveellä pumppauskaivojen kautta.

Koejakson aikana mittauslaitteisto toimi moitteettomasti ilman ongelmia. Sen toiminnassa ei esiintynyt katkoksia eikä laitteisto likaantunut merkittävästi huoltojen välillä. Laitteisto reagoi tiedettyihin vuotoihin ja poikkeustilanteisiin. Tehtyjen COD-määritysten tuloksia käytettiin laitteiston paikalliseen kalibrointiin.

Laitteiston koekäytössä selvisi sen hyvä toimintavarmuus. Myös mittauslaitteistoon liittyvä internetin data-palvelu oli toimiva ja erittäin helppokäyttöinen. Tulevaisuudessa laitteiston mittaus tuloksille tullaan luultavasti asentamaan hälytysrajat, joiden avulla häiriötilanteisiin voidaan reagoida nopeasti.

Asiasanat: Vesistökuormitus, mittausmenetelmät, spektrometria

SISÄLLYS

TIIVISTELMÄ	3
SISÄLLYS	4
SANASTO	6
1 JOHDANTO	7
2 STORA ENSO	8
2.1 Stora Enson Oulun tehdas	8
2.2 Ympäristöasiat	9
2.3 Öljynerotusallas	10
2.3.1 Mahdollisesti öljynerotusaltaaseen pääsevät aineet	11
2.3.2 Tärpätti	12
2.3.3 Raskas polttoöljy	13
2.3.4 Mustalipeä	13
2.3.5 Suopa	14
2.3.6 Mäntyöljy ja mäntypikiöljy	14
2.3.7 Hydraulikka- ja kiertovoiteluöljyt	15
2.3.8 Kevyt polttoöljy	15
3 JÄTEVESIEN ANALYSOINNISSA KÄYTETTYJÄ MITTAUSMENETELMIÄ	16
3.1 COD:n määrittäminen	16
3.2 Öljyn määrittäminen vedestä	16
3.3 Spektrometria	16
3.4 Fluoresenssispektrometria	18
3.5 Infrapunaspektrometria	18
3.6 Sameusanturit	19
4 JATKUVATOIMINEN YMPÄRISTÖMITTAUS	20
4.1 EHP-Tekniikka Oy	20
4.2 Anturit	20
4.2.1 EnviroFlu	20
4.2.2 Lisa	21
4.2.3 Sameusanturi	21
5 TOTEUTUS	23

5.1 Paikan valinta	23
5.2 COD-pitoisuuden määrittäminen	24
5.3 Öljymääritykset	24
5.4 Sankotestit	25
5.5 Laitteiston asennus öljynerotusaltaaseen	26
5.6 EHP-Datapalvelun seuranta	27
5.7 Ylläpito ja huolto	28
5.8 Aikaan sidotut COD- ja öljymääritykset	28
6 TULOKSET	29
6.1 Määritykset ennen laitteiston asennusta	29
6.2 Sankotestit	29
6.3 Aikaan sidotut COD- ja öljytulokset	30
6.4 Datapalvelun tuloksia	31
7 YHTEENVETO	34
LÄHTEET	35
LIITTEET	
Liite 1 Kuva Jätevesien muodostuminen	
Liite 2 EHP-Tekniikan kalibrointiin käyttämiä arvoja	
Liite 3 Sankotestien tulokset	

SANASTO

BOD	Biochemical Oxygen Demand, biologinen hapenkulutus
COD	Chemical Oxygen Demand, kemiallinen hapenkulutus
FTU	Formaz Turbidity Unit, sameuden yksikkö
IR	Infrared, infrapuna
NTU	Nephelometric Turbidity Unit, sameuden yksikkö
OBS-anturi	Optical Backscatter, optinen takaisinsironta, mittaa sameuden sähkömagneettisen säteilyn takaisinsironnan avulla
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, polysykliset aromaattiset hiilivedyt
PAO	Polyalfaolefiini, synteettinen perusöljy
PPM	Parts Per Million , miljoonasosaa vastaava suhdeyksikkö
SAC254	the Spectral Absorption Coefficient at 254 nm, absorptio aallonpituudella 254 nm
S::can-anturi	Spektrometriananturi, mittaa sameuden valon vaimenemisen avulla
UV/Vis	Ultraviolet/visible, ultravioletti/näkyvä valo
YSI-anturi	Optinen anturi, mittaa sameuden takaisinsironnan avulla

1 JOHDANTO

Tämä opinnäytetyö on tehty Stora Enso Oyj:n Oulun tehtaalle. Stora Enso on metsäteollisuusyritys, joka toimii vastuullisesti ja ympäristöystävällisesti. Sen takia on katsottu, että on hyvä tutkia uusia ympäristömittausjärjestelmiä ja etsiä teknisesti toimivia ratkaisuja, joiden avulla voidaan havaita öljynerotusaltaasta Oulujokeen laskettavien vesien mahdolliset poikkeustilanteet ja reagoida niihin nopeasti.

Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli valmistautua jatkuvatoimisten ympäristömittauslaitteiden asennukseen Stora Enson öljynerotusaltaaseen ja perehtyä laitteistoon. Tarkoituksena oli myös seurata laitteiston kolmen kuukauden koejaksoa tekemällä vertaisanalyyskejä ja seuraamalla laitteiston antamia tuloksia internetistä datapalvelusta. Koejakson tarkoituksena oli osoittaa, että mittalaitteistolla pystytään mittaamaan luotettavasti normaalista poikkeavia tilanteita veden laadussa, sekä määrittellä, kuinka usein laitteistoa tarvitsee huoltaa. Laitteiston tulee reagoida poikkeustilanteisiin, jotta voidaan ryhtyä tarvittaviin jatko-toimenpiteisiin. Luotettava toimivuus on tärkeää, sillä katkokset toiminnassa vievät resursseja. Tavoitteena olisi löytää mahdollisesti öljynerotusaltaan veden normaaliarvot, jotta voitaisiin asentaa laitteistolle hälytysrajat.

Öljynerotusaltaaseen tulee vesiä lipeälinjalta pumppauskaivojen kautta, joten mahdolliset päästöt eivät näy heti. Vesi voidaan tarvittaessa ohjata pumppauskaivoista takaisin prosessiin tai aktiivilietelaitokselle puhdistukseen, mikäli siinä havaitaan poikkeuksia. Veden tilaa on seurattu aikaisemmin muun muassa johdokymittarilla, lämpötila-anturilla, kaasuhälyttimellä ja laboratorioanalyysseillä.

2 STORA ENSO

Stora Enso on pörssiyhtiö, jonka osaamiseen kuuluu paperi-, pakkaus-, biomateriaali- ja puutuoteteollisuus. Pyrkimyksenä on tarjota asiakkaille jatkuvasti uusia ja innovatiivisia uusiutuviin materiaaleihin perustuvia ratkaisuja ja toimia vastuullisesti ja ympäristöystävällisesti. Sellun, paperin ja kartongin tuottajana Stora Enso on yksi Euroopan suurimmista. Suomessa Stora Enson palveluksessa on noin 6950 henkilöä ja toimintaa on useilla paikkakunnilla. (1.)

Stora Enson tavoitteena on parantaa materiaalin, energian ja veden käytön tehokkuutta toiminnassaan liikevaihdon parantamiseksi ja luonnon- ja rahavarojen säästämiseksi. Ilmastonmuutoksen rajoittamisessa avainasemassa ovat uusiutuvien materiaalien käyttö, puhtaammat ja energiatehokkaammat tuotantoprosessit ja kestävät metsien käsittelykäytännöt. Perimmäinen tavoite on, ettei kaatopaikoille menisi jätettä, ei tulisi haitallisia päästöjä ilmaan eikä jätevesipäästöjä. Toimintaa parannetaan jatkuvasti. (2.)

2.1 Stora Enson Oulun tehdas

Stora Enson Oulun tehdas sijaitsee Nuottasaarella, lähellä Oulun keskustaa ja Oritkarin satamaa. Siihen kuuluvat sellu- ja paperitehdas, voimalaitos ja arkitamo. Nuottasaaren tehdasalueella sijaitsee myös muita yrityksiä, kuten kemiantehtaat Aritzona Chemical Oy ja Akzo Nobel Finland Oy. (3.)

Paperitehtaalla tuotetaan korkealaatuisia ja vaativiin painotöihin soveltuvaa päällystettyä taidepainopaperia, joka soveltuu esimerkiksi taide- ja kuvakirjoihin, vuosikertomuksiin, esitteisiin ja markkinointimateriaaleihin. Paperitehtaalla valmistettavien papereiden tuotemerkit ovat LumiArt ja Lumisilk, mutta paperitukuliikkeet voivat myydä niitä myös omilla tuotemerkeillään. Paperitehdas saa tarvitsemansa kuituraaka-aineen sellutehtaan täysvalkaistusta havusellusta ja Veracel-tehtaan eukalyptussellusta. Sellutehtaan kapasiteetti on noin 370 000 t pitkäkuitusellua vuodessa, ja siitä noin puolet kuljetetaan paperitehtaan käyttöön. Paperitehtaan tuotantokapasiteetti on vuodessa noin 1 125 000 t päällys-

tettyä hienopaperia. Tehdasalueen hyvän suunnittelun myötä lähes kaikki paperinvalmistuksen raaka-aineet ja energia voidaan kuljettaa putkia pitkin laitosten välillä. Oritkarin satamasta tuotteet lähtevät sujuvasti eteenpäin. Yhtiö työllistää Oulussa noin 600 henkilöä. (3; 4.)

Stora Enso aikoo investoida Oulun sellutehtaan ympäristökuormituksen vähentämiseen 14 miljoonaa vuoden 2015 loppuun mennessä. Investoinnilla parannetaan ympäristönsuojelun tasoa ja kustannustehokkuutta. Tämä tapahtuu ympäristökuormitusta ja kemikaalikustannuksia vähentämällä ja energiankulutusta pienentämällä. (5.)

2.2 Ympäristöasiat

Metsäteollisuuden jätevesipäästöjen ravinnepäästöt voivat rehevöittää vesistöjä ja happitilanne voi huonontua orgaanisen kuormituksen vuoksi. Päästöjä on kuitenkin onnistuttu vähentämään parinkymmenen vuoden aikana merkittävästi, vaikka tuotanto on kasvanut. Päästöjä ovat vähentäneet biologisten jätevedenpuhdistamojen käyttöönotto ja prosessien sisäiset toimenpiteet. Teknologian kehityksen myötä päästöt tulevat pienenevän entisestään. (6.)

Kaikkien yritysten tulisi tunnistaa toiminnastaan ne toimet, joista aiheutuu ympäristövaikutuksia. Ympäristövaikutuksia mahdollisesti aiheuttavien toimintojen säännöllinen tarkkailu ja mittaus lisäävät toimintavarmuutta ehkäisten onnettomuuksia ja toimintaseisakkeja. Mittauksilla pidetään huolta, että lainsäädännön ja muiden määräysten vaatimukset täyttyvät. Mittaukset tehdään määritellyin välein ja tulokset dokumentoidaan. Mittavälineiden tulee olla huollettuja ja kalibroituja. (7.)

Yritykselle syntyy taloudellista hyötyä, jos sellaiset päästöt ja ympäristöhaitat, joista se joutuisi taloudelliseen vastuuseen, voidaan ehkäistä ennalta. Ympäristövahinkoihin varautuminen ennakolta ja niiden ehkäisy on halvempaa kuin niiden korjaaminen. Ennakkoon tehdyt suunnitelmat riski- ja onnettomuustilanteiden varalle pelastavat yrityksen myös imagon menetyksestä aiheutuvilta liiketoiminnallisilta tappioilta. Ympäristöasioiden hoidon jatkuva järjestelmällinen

kehittäminen vahvistaa yrityksen luotettavaa ja ympäristömyönteistä imagoa ja voi näin parantaa yrityksen kilpailukykyä. (7.)

2.3 Öljynerotusallas

Sellutehtaalla käytetään muun muassa jäähdytykseen paljon vettä, joka otetaan Oulujoesta ja palautetaan sinne käytön jälkeen tarvittaessa puhdistettuna. Vesi kulkee lipeälinjalta pumppauskaivojen kautta öljynerotusaltaaseen ja takaisin vesistöön. Jos vedessä havaitaan poikkeavia arvoja esimerkiksi johtokyvyssä, vesi voidaan ohjata pumppauskaivoista takaisin prosessiin tai aktiivilietelaitokselle puhdistettavaksi.

Öljynerotusallas sijaitsee sellutehtaan takana Oulujoen rannalla. Se on aidattu allas, joka on seinämiensä alapuolelta yhteydessä jokeen. Öljynerotusaltaan keskellä ja vasemman puoliskon ympäri kulkee kävelyreunus, jossa on kaiteet. Lipeälinjan kanaali 3 laskee öljynerotusaltaaseen ja aiheuttaa pulppuavan lähteen altaan oikealle puolelle. Kuvassa 1 on öljynerotusallas toukokuussa, kun vesi oli matalalla ja allas oli puoliksi kuivillaan.



KUVA 1. Öljynerotusallas toukokuussa

2.3.1 Mahdollisesti öljynerotusaltaaseen pääsevät aineet

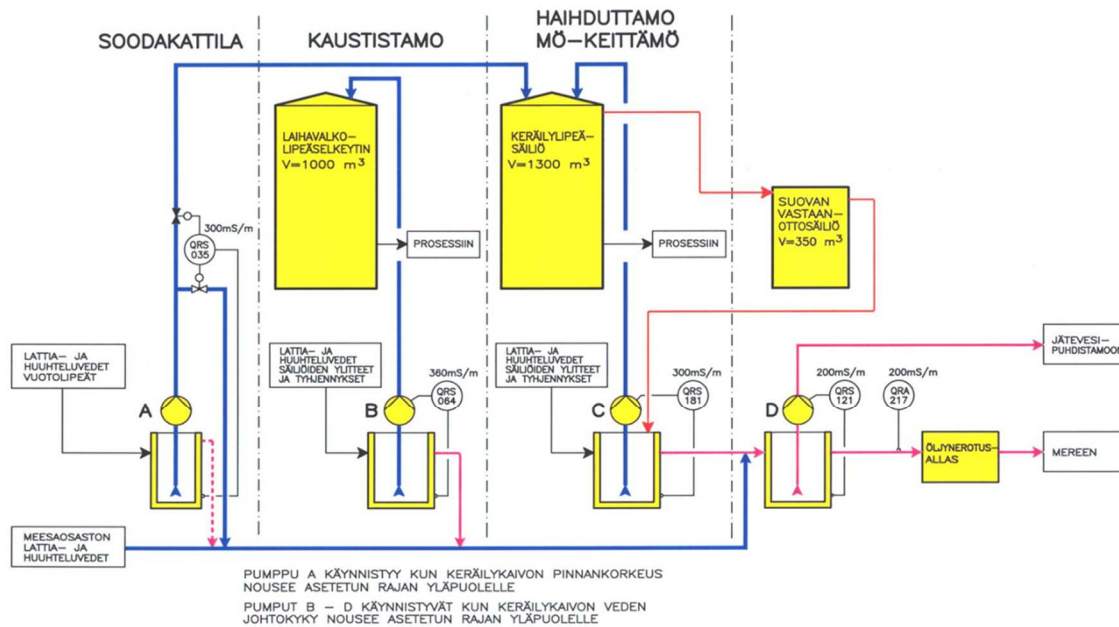
Sellutehtaan prosesseissa käytetään erilaisia aineita ja öljyjä. Tällaisia aineita ovat muun muassa tärpätti, kiertovoiteluöljy, raskas polttoöljy, mäntyöljy, mustalipeä, hydraulikkaöljy, piki, suopa ja kevyt polttoöljy. Poikkeustilanteessa näitä aineita on mahdollista päästä öljynerotusaltaaseen, jos niitä ei havaita aiemmin.

Kuvassa 2 esitetyn satunnaispäästöjen keräilyjärjestelmän avulla havaitut päästöt voidaan ohjata joko takaisin prosessiin tai jätevedenpuhdistukseen. Prosesseista tuleva vesi kulkee neljän eri pumppauskaivon kautta. Näistä kolmessa viimeisessä mitataan johtokykyä ja ohjataan vesi sen perusteella eteenpäin. Esimerkiksi tärpätti ei aiheuta johtokyvyn nousua, joten se on hankala havaita. Öljynerotusaltaaseen tarvitaan tehokas mittausjärjestelmä, jotta havaitaan no-

peasti, mikäli satunnaispäästöjen keräilyjärjestelmän ohi pääsee jotain lipeälinjalla käytettävää kemikaalia.

Stora Enso Oy
Oulun tehdas
Sellutehdas

LIPEÄLINJA
Satunnaispäästöjen keräilyjärjestelmä



25.5.1994 HS/TOI/TOO

c) 16.11.1999 VUK/EHe/ACad

36871 c

KUVA 2. Lipeälinjan satunnaispäästöjen keräilyjärjestelmä (8)

2.3.2 Tärpätti

Tärpätti on väritön tai kellertävä palava neste, jolla on ominaishaju. Se on ympäristölle vaarallinen ja haitallinen aine, joka on myrkyllinen vesielioille ja hajoaa huonosti. Tärpätti ei sovi yhteen happojen, booritrifluoridin tai alumiinikloridin kanssa. Se aiheuttaa voimakkaan reaktion hapettavien aineiden kanssa. Ilmassa tärpätti haihtuu melko nopeasti. Tärpätin veteen liukeneminen on hyvin huonoa. Siksi se jää veden pinnalle ja haihtuu ilmaan. Pääkomponentit, veden eliölle myrkylliset alfa- ja beta-pineenit, sitoutuvat veden orgaaniseen ainekseen ja sedimenttiin. (6.)

Tärpätin muodostavat puusta saatavat helposti haihtuvat yhdisteet, terpeenit. Havupuut sisältävät mono-, seskvi- ja diterpeenejä (C_5H_8)_n. Monoterpeeni α-

pineeni muodostaa pääosan tärpätistä. Lehtipuissa olevat aineet ovat korkeampia terpeenejä, eikä niistä saada tärpättiä. Tärpättisaanto riippuu puun kasvuolosuhteista, puun säilytyksestä ja varastointiajan pituudesta sekä höyrytyslämpötilasta ja sen kestosta. (6.)

Terpeenit irtoavat puusta hakkeen höyrytyksen aikana ja keiton alkuvaiheessa. Raakatärpättiä saadaan, kun irronneita höyryjä lauhdutetaan. Tärpätin puhtaus vaihtelee. (6.)

2.3.3 Raskas polttoöljy

Raskasta polttoöljyä käytetään polttoaineena öljylämmityslaitoksissa, voimalaitoksissa ja teollisuudessa. Raskas polttoöljy valmistetaan ohentamalla raakaöljyn tislautumatonta pohjatuotetta ohentimilla. Se koostuu 15–25 hiilen pituisesta hiiliketjusta. (9.)

2.3.4 Mustalipeä

Mustalipeä on lipeää, johon on liennut keitossa puun yhdisteitä. Sen väri tulee alkalien värjäämistä ligniiniyhdisteistä. Mustalipeä on jäteliöntä, joka irrotetaan ruskeasta massasta pesussa. Mustalipeästä halutaan saada talteen siihen liennut puuaines, joka heikentää massan laatua sekä arvokkaat kemikaalit. Jäteliuos menee ensin haihduttamolle ja sieltä soodakattilalle, jossa orgaaninen puuaines käytetään polttoaineena ja epäorgaaniset kemikaalit regeneroidaan uudelleenkäyttöä varten. Mustalipeän erotuksella suojellaan vesistöjä. (6.)

Mustalipeän kuiva-aine koostuu orgaanisesta aineesta (2/3) ja suurelta osin orgaaniseen aineeseen sitoutuneista suoloista (1/3). Orgaaninen aine koostuu pääasiassa ligniinistä, hiilihydraateista ja uuteaineista. Rasva- ja hartsihapot ovat peräisin puun uuteaineista ja ovat mustalipeässä natriumsaippuoiden muodossa. Epäorgaanisista aineista suurimmat tekijät ovat natriumbikarbonaatti Na_2CO_3 , natriumsulfaatti Na_2SO_4 , natriumsulfidi Na_2S , natriumtiosulfaatti $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ja natriumhydroksidi NaOH . (6.) Taulukossa 1 on esimerkki koi-vumustalipeän koostumuksesta, joka voi vaihdella paljon.

TAULUKKO 1. Koivumustalipeän koostumus (6)

Koivumustalipeän koostumus	Prosenttia kuiva-aineesta
Orgaaniset yhdisteet (suluissa alkuperäinen)	
Sisältävät sitoutuneen Na:n ja S:n	Yhteensä 78 %
Ligniini	37,5
Sakkariinihapot (hemiselluloosat)	22,6
Alifaattiset hapot (ligniini, hiilihydraatit)	14,4
Rasva- ja hartsihapot (uuteaineet)	0,5
Polysakkaridit (selluloosa ja hemiselluloosat)	3
Epäorgaaniset yhdisteet	Yhteensä 22 %
NaOH	2,4
NaHS	3,6
Na ₂ CO ₃ ja K ₂ CO ₃	9,2
Na ₂ SO ₄	4,8
Na ₂ S ₂ O ja Na ₂ S	0,5
NaCl	0,5
Muut aineet (Si, Ca, Mn, Mg, jne.)	0,2

2.3.5 Suopa

Suopa on orgaaninen yhdiste. Suopaa syntyy sulfaattikeiton sivutuotteena, jossa se eroaa mustalipeästä. Lipeän pinnalta se saadaan kerättyä talteen esimerkiksi ylikaatokourujen tai säiliöön eri korkeuksille rakennettujen ylikaatoputkien kautta. Suovan laatu vaihtelee sen mukaan, missä kohtaa prosessia se on erotettu prosessista. (6.)

2.3.6 Mäntyöljy ja mäntypikiöljy

Mäntyöljyä saadaan puun pihkasta. Parenkyymisolujen pihka sisältää puun rasvoja ja vahoja ja havupuiden pihkatiehyiden pihka hartsihappoja. Pihkan rasvat ja hartsihapot saippuoituvat sulfaattikeitossa alkalisen keittonesteen vaikutuksesta ja liukenevat siihen. Kun keittonesteen lipeää haihdutetaan, saippuat nousevat pinnalle, josta se voidaan kuoria. Tämän raakasuvon hapotuksesta saadaan raakamäntyöljyä. (6.)

Mäntyöljyn valmistuksessa on kolme vaihetta: palstointi, pesu ja kuivaus. Palstointi tapahtuu käsittelemällä suopaa yleensä rikkihapolla, jolloin veteen liuke-

nemattomat, orgaaniset hapot vapautuvat natriumsuoloistaan. Näihin happoihin liukenee saippuoitumattomia aineita ja muita orgaanisia yhdisteitä. Raakamäntööljyssä on epäpuhtauksina kuitua, ligniiniä, rikkiä ja rikkihappoa. Niiden poistamiseksi öljy pestään pienellä määrällä kuumaa vettä ja kuivataan. (6.)

Mäntypikiöljyä saadaan raakamäntööljyn tislauksen sivutuotteena. Se on tislauksen raskain jae. Mäntypikiöljyä käytetään energian tuotannossa, kaivos- ja kemianteollisuudessa ja tienrakennuksessa. Sen alkuainekoostumus voi sisältää muun muassa natriumia, hiiltä, hartsihappoa, kalsiumia, alumiinia ja rautaa. (10, s. 14; 11, s. 40.)

2.3.7 Hydraulikka- ja kiertovoiteluöljyt

Voiteluaineet valmistetaan sekoittamalla perusöljyihin lisäaineita. Mineraaliöljy on perinteinen hydraulioöljy, jonka perusöljynä on nimensä mukaisesti mineraaliöljy. Synteettisen öljyn perusöljynä on synteettinen öljy, joka koostuu yleensä polyalfaolefiineistä (PAO), jotka valmistetaan kemiallisen prosessin avulla raakaöljyn eteenistä. Mineraaliöljy koostuu yli 16 hiilen pituisesta hiiliketjusta. (9, s. 306; 12, s. 109–115.)

Hydraulikkaöljyn tehtävä on muun muassa vähentää kitkaa ja kulumista, voidella, huuhdella epäpuhtauksia ja siirtää energiaa ja lämpöä. Hydraulikkaöljyjä on erilaisia sisä-, ulko- ja arktiseen käyttöön. Ominaisuuksien tulee olla vakaita, vaikka käyttöolosuhteet vaihtelisivat. Käytön kannalta voiteluöljyille tärkeimpiä ominaisuuksia ovat mahdollisimman pieni haihtumishäviö ja riittävän korkea viskositeetti. (9, s. 306; 12, s. 109–115.)

2.3.8 Kevyt polttoöljy

Kevyt polttoöljyä käytetään dieselmootoreiden, työkoneiden, öljylämmityslaitosten ja teollisuuden polttoaineena. Se sisältää 14–19 hiilen hiiliketjun. (9, s. 305.)

3 JÄTEVESIEN ANALYSOINNISSA KÄYTETTYJÄ MITTAUSMENETELMIÄ

3.1 COD:n määrittäminen

Kemiallisen hapenkulutuksen määrittämisellä voidaan seurata vesistön happitilannetta. Suuret hapenkulutusarvot kuvaavat veden happitilanteen huononemista. COD-määrittäminen kuvaa sitä, kuinka paljon jäteveden orgaanisen aineen täydelliseen kemialliseen hajoamiseen kuluu happea (mg/l). (6.)

COD:n määrittäminen perustuu siihen, että orgaaniset yhdisteet voidaan hapettaa voimakkailla hapettimilla happamissa olosuhteissa muutamaa poikkeusta lukuun ottamatta. Määrittämisessä orgaaninen aine muutetaan hiilidioksidiksi ja vedeksi. (13, s. 433.)

3.2 Öljyn määrittäminen vedestä

Vesinäytteiden öljymäärittämisessä käytettiin standardin SFS 3010 mukaista infrapunaspektrofotometristä menetelmää, jolla määritetään haihtumattoman öljyn ja rasvan pitoisuus vedestä. Menetelmä perustuu orgaanisten aineiden uuttamiseen vedestä hiilitetrakloridilla. Uuttamisen jälkeen öljyn eli poolittomien hiilivetyjen erottamiseen käytetään alumiinioksidipylvästä. Eluentin mukana pylvään läpi tulleet hiilivedyt määritetään IR-spektrofotometrisesti. Rasvat jäävät alumiinioksidipylvääseen. Poolittomiin hiilivetyihin kuuluvat esimerkiksi useimmat mineraaliöljyihin kuuluvat aineet, voiteluöljyn mineraaliöljyosa ja tietyt orgaaniset liuottimet. (14.)

3.3 Spektrometria

Spektrometriassa käytetään sähkömagneettisen säteilyn ja aineen välistä vuorovaikutusta aineiden tunnistamiseen ja pitoisuuden selvittämiseen. Sähkömagneettinen säteilyn aallonpituus on hyvin pitkä. Tärkeimpiä aallonpituusalueita spektrometriassa ovat ultraviolettisäteilyn (UV), näkyvän valon (Vis) ja infrapunasäteilyn (IR) alueet. (15, s. 46.)

Spektrometrilaitteet pystyvät erottelemaan eri aallonpituudet ja mittaamaan tiettyä aallonpituutta vastaavan säteilyn intensiteetin. Valon dispersiolla tarkoitetaan aallonpituuksien erottamista toisistaan ja se saadaan aikaan joko prismalla tai hilalla. Spektrometreissä hila on käytetympi, koska se erottaa paremmin eri aallonpituudet. Hilan pinnasta säteilyn aallonpituudet heijastuvat niin, että eri kertalukujen heijastukset jatkavat samaan suuntaan. Sen vuoksi hilojen yhteydessä käytetään suotimia, jotka estävät muiden kuin halutun aallonpituuden heijastukset. (15, s. 46–48.)

Kun säteily kulkee näytteen läpi, sen intensiteetti pienenee. Pieneneminen on kullekin aineelle ominaista ja riippuu näytteeseen tulevan säteilyn aallonpituudesta sekä näytteen paksuudesta ja pitoisuudesta. Lambert-Beerin lain mukaan säteilyn intensiteetti pienenee eksponentiaalisesti absorboivan aineen määrän kasvaessa. Absorbanssin suure on $A(\lambda)$. Sen arvo on suoraan verrannollinen näytteen konsentraatioon. (15, s. 51–52.)

Lambert-Beerin laki lasketaan kaavalla 1 (15, s. 52).

$$A = \varepsilon(\lambda) \cdot C \cdot b$$

KAAVA 1

A = absorbanssi

ε = molaarinen absorptiokerroin ($1 \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

C = konsentraatio (mol/l)

b = säteilyn näytteessä kulkema matka (cm)

Spektrometrit mittaavat näytteeseen tulevan ja sen läpi kulkeneen säteilyn intensiteettien suhdetta. Näytteen läpäissyttä säteilyä kutsutaan transmittanssiksi. Absorbanssin ja transmittanssin välinen suhde on logaritminen. (15, s.52.)

UV-säteilyn aallonpituusalue on 190–360 nm. Aromaattisilla molekyyileillä on absorptioita UV-alueella ja niitä voi olla myös orgaanisilla molekyyileillä. Aromaattiset molekyylit absorboivat sitä suuremmalla aallonpituudella, mitä enemmän sillä on aromaattisia renkaita. (15, s. 54–56.)

3.4 Fluoresenssispektrometria

Kun virittyneessä tilassa oleva atomi siirtyy alemmalle energiatasolle, se emittoi valoa. Valon emissio voidaan jakaa fluoresenssiin ja fosforesenssiin, mutta yleensä fluoresenssispektrometrin kannalta sillä ei ole väliä, koska laite mittaa kokonaisemissiota. Fluoresenssispektrometrilaitte detektoi UV/Vis-säteilyn aiheuttaman viritystilan purkautumisessa syntyneen säteilyn intensiteetin aallonpituuden funktiona. Valon absorptio saa aikaan viritystilan tutkittavan näytteen molekyyleissä. Voimakkaan valointensiteetin aikaansaamiseksi fluoresenssispektrometrissä käytetään ksenonlamppua. Haluttu aallonpituus valitaan tästä viritysvälöstä monokromaattorilla ja se ohjataan näytteeseen. (15, s. 66–67.)

Jotta fluoresenssispektrometria voidaan käyttää, tutkittavan yhdisteen on fluoresoitava sekä absorboitava riittävästi viritysväliä fluoresenssin muodostamiseksi. Näiden ehtojen täytyessä fluoresenssi on hyvin herkkä määritysmenetelmä. Fluoresenssitehokkuuteen vaikuttavat esimerkiksi näytteen pH ja lämpötila. (15, s. 68.)

3.5 Infrapunaspektrometria

Aineilla on omat ainutlaatuiset IR-spektrinsä, joiden avulla ne voidaan tunnistaa ja molekyylien rakenne selvittää. IR-spektristä on mahdollista saada selville näytteen atomit, atomiryhmät ja niitä yhdistävien sidosten tyyppi, absorptioihin ja intensiteetteihin vaikuttava isomeria, lämpötila, olomuoto ja muut ulkoiset tekijät. Nämä tekijät voivat hieman muuttaa saman aineen spektriä ja hankaloittaa tunnistamista. (15, s. 90.)

Käytettävä aallonpituusalue on IR-määrittelyssä 2–50 μm . Absorptioiden paikkojen ilmoittamiseen käytetään kuitenkin aallonpituuden käänteisarvoa, aaltolukua, joka ilmoittaa yhden senttimetrin matkalle mahtuvien aaltojen, joilla on aallonpituus λ , lukumäärän. Aaltoluvun yksikkö on cm^{-1} ja IR:n aaltolukualue on 5000–200 cm^{-1} , joka vastaa IR:n aallonpituusalueetta. Aaltoluvut vastaavat säteilyn energiaa. (15, s. 90.)

3.6 Sameusanturit

Sameus on nesteen optisen ominaisuuden suure, joka perustuu valon intensiteetin muutoksen mittaukseen. Se voidaan määrittää myös näytteen hiukkasista takaisin siroavan valon määrän perusteella, ja näin ollen se on epäsuora tapa mitata partikkelipitoisuutta. Eri laitteilla ja eri paikoista mitattuja sameuspitoisuuksia ei voi suoraan verrata, koska tulos riippuu mittalaitteesta ja mittauspaikan veden hiukkasten ominaisuuksista. Yleensä jatkuvatoimisilla sameusantureilla pyritään mittaamaan ravinteita ja kiintoainetta, jotka ovat vedenlaadun ja kuormituksen kannalta oleellisempia seurantakohteita. Veden kiintoainepitoisuuden ja sameuden, kuten myös ravinteiden ja sameuden välillä on usein selvä riippuvuus. (16, s. 7; 16, s. 9.)

Jatkuvatoimisilla sameusantureilla saadaan mittaustuloksia niin tiheästi kuin on tarvetta esimerkiksi kuormitusarviointeja varten. On kuitenkin osattava valita kohteeseen oikea mittalaite ja asennuspaikka, sekä otettava huomioon mittalaitteen kalibroinnintarve asennuksen jälkeen sekä sen tarvitsema säännöllinen huolto. (16, s. 7.)

Erilaisia sameusantureita ovat OBS- ja YSI-anturit ja S::can-spektrometriananturit. OBS-anturit mittaavat sähkömagneettisen säteilyn takaisinsirontaa käyttäen säteilynlähteenä infrapuna- tai laserdiodia. Ysi-sameusanturit ovat optisia antureita, jotka mittaavat myös takaisinsirontaa. S::can-anturit ovat monitoimiantureita, jotka mittaavat valon vaimenemista UV/Vis-alueella. Erilaisissa sameusantureissa käytettävät mittayksiköt FTU ja NTU on pyritty tekemään mahdollisimman vertailukelpoisiksi keskenään. Niiden erot ovat hyvin pieniä sameuden arvoilla 0–100. (18, s. 12–15.)

Ensimmäinen sameutta mittaava automaattiasema Suomessa otettiin koekäyttöön 1974. Automaattisten mittausasemien ongelmina on ollut esimerkiksi tiedonsiirto- ja tallennus, mittaustulosten luotettavuuden varmistaminen ja kehittäminen sekä datan analysointi. Huolimatta laitteistojen kehityksestä, laboratoriomäärityksissä saadaan yleensä tarkempia tuloksia. (17, s. 10.)

4 JATKUVATOIMINEN YMPÄRISTÖMITTAUS

4.1 EHP-Tekniikka Oy

Oululainen EHP-Tekniikka Oy on ympäristömittauksiin erikoistunut yritys. Se tarjoaa kokonaisia ympäristömittausratkaisuja, yksittäisiä ympäristömittausasemia sekä mittautietoja. Ympäristömittausasemat soveltuvat esimerkiksi veden, sään ja maaperän tarkkailuun, ja niihin voidaan asentaa hälytysjärjestelmä poikkeustilanteiden varalle. EHP-Tekniikka on erikoistunut ympärivuotisiin ulko-olosuhteisiin soveltuviin jatkuvatoimisiin, langattomiin ja siirrettäviin mittausratkaisuihin, jotka toimivat aurinkoenergialla. EHP-Tekniikan ympäristömittausratkaisuja tarvitsevat muun muassa kaivokset, vesi- ja jätehuoltolaitokset ja turvetuotantoyritykset. (19.)

Keväällä 2014 EHP-Tekniikka lanseerasi uuden ympäristömonitorointikonsepti EnMonCon:n vesistöjen reaaliaikaiseen kuormitustarkkailuun. Konseptin avulla saadaan entistä parempi tarkkuus vesistöjen kuormituksen arvioinnissa ja reaaliaikaisten tietojen avulla voidaan poikkeukset havaita välittömästi ja saadaan mahdollisuus reagoida nopeasti onnettomuustilanteisiin. Ainutlaatuinen ratkaisu tuottaa enemmän tietoa ja on kustannustehokkaampi kuin aiemmat toimintamallit. EnMonCon-konseptilla EHP-Tekniikka tavoittelee liiketoiminnan kasvua. (19.)

4.2 Anturit

4.2.1 EnviroFlu

Öljyä vedessä -määrittäykseen kehitetty EnviroFlu-HC on herkkä ja upotettava UV-fluorometrianturi, joka mittaa vedestä fenantreenia, joka on yksi PAH-yhdisteistä. Määrittäykseen käytettävä UV-fluoresenssimenetelmä on paljon herkempi kuin muut määrittäysperiaatteet. Sillä voidaan määrittää PAH-pitoisuus 1 ppb:n tarkkuudella. (20.)

Tyypillisiä käyttökohteita ovat esimerkiksi tehtaiden päästöjen valvonta ja vuotojen havaitseminen. Laitteesta voidaan käyttää joko kiinteitä tai kannettavia sovelluksia. Laitteen linseissä käytetään uutta nanopinnoitetta, joka estää likaantumista. Tämän takia laitteen mittaustulokset ovat pitkään vakaita ja laite tarvitsee tavallista vähemmän huoltoa. EnviroFlu-HC laitteeseen voidaan yhdistää paineilmapuhdistus. Laite voidaan tarkistaa kohteessa ilman kemikaaleja saatavissa olevien kiinteiden standardien avulla. Laitteesta on saatavissa myös syvänmeren versio, jolla voi mitata 6000 m:n syvyydessä asti. (20.)

4.2.2 Lisa

TriOSin Lisa on edullinen, pitkäikäinen, helppokäyttöinen anturi. Sillä mitattavia arvoja ovat absorptiokerroin SAC 254 nm, COD ja BOD. Se on kestävä ja siinä käytetään innovatiivista UV-LED-tekniikkaa. Lisassa on vankka ruostumatonta terästä oleva kotelo, joka sopii moneen käyttötilanteeseen, sekä nettiselaimen kautta toimiva käyttöliittymä. Lisan mittausikkuna on nanopinnoitettu, mikä estää likaantumista. Lisäksi mittausikkunaa puhdistetaan paineilmalla, joten Lisan ylläpitokustannukset ovat alhaiset. Vaativiin olosuhteisiin on saatavissa titaanikuorinen Lisa, jota voidaan käyttää esimerkiksi korkean klooripitoisissa vesissä. Lisa-anturia käytetään esimerkiksi ympäristön ja juomaveden laadun tarkkailuun ja UV-desinfiointijärjestelmien valvontaan. (21.)

Lisa soveltuu myös COD:n ja BOD:n online-määrittelyyn, koska SAC korreloi niiden kanssa. SAC-arvojen automaattinen sameuden korjaus toteutuu toista (530 nm) aallonpituutta käyttäen. Lisassa on sisäänrakennettu lämpötila-anturi ja mittaustulokset ovat lähes riippumattomia lämpötilasta lineaarisen sisäisen korjauksen ansiosta. Erilaisten vesien mittausta varten Lisa on saatavissa säädettävällä 1, 2, 5 tai 10 mm:n optisella mittaustiellä. Lisan käyttölämpötila on 0–40 °C. (21.)

4.2.3 Sameusanturi

McVan NEP95XX -optinen sameusanturi on suunniteltu sellaisten kohteiden valvontaan, joissa sameutta voi esiintyä jopa 3000 NTU. Standardimittausalueet

ovat 100 NTU, 400 NTU ja 1000 NTU saakka, mutta saatavissa on myös anturi, jonka mitta-alue on 3000 NTU:iin saakka. NEP95XX-anturit on kehitetty erityisesti kohteisiin, joissa likaantuminen on todennäköistä. Antureissa on kiinteät pyyhkimet estämässä lian ja sedimenttien kertymistä. Standardimallisessa NEP95XX-anturissa on ruostumatonta terästä oleva kotelo, ja se voidaan upottaa noin 100 metrin syvyyteen. Saatavissa on myös PVC-koteloinen anturi kohteisiin, joissa vesi on hapanta tai suolaista ja voi aiheuttaa ruostumattoman teräksen korroosiota. Sen toimintasyvyys on 30 metriä. (22.)

NEP95XX-anturi käyttää infrapunavaloa ISO7027-standardin mukaisesti. Antureissa käytetään ainutlaatuista modulaatiotekniikkaa, joka varmistaa ympäröivien valaistusolosuhteiden lähes täydellisen hylkäämisen. Niissä käytetään myös ainutlaatuisia mikroprosessoriohjattuja näyttöjä ja piirin pito parantaa suorituskkyä alhaisilla sameustasoilla. (22.)

NEP95XX-anturiin sopivia sovelluksia on paljon saatavilla, ja ne ovat laajoja. Yleensä ne sisältävät esimerkiksi purojen ja jokien valvontaa, jätevesien käsittelyn tarkkailua, juomaveden suodatustehokkuuden tarkkailua, teollisen prosessin valvontaa ja lietteen ja ruoppauksen seuranta. (22.)

Laitteen käyttölämpötila on $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$:sta $+40\text{ }^{\circ}\text{C}$:seen. Laite asennetaan upottamalla se veteen haluttuun syvyyteen laitteen sallimissa rajoissa. Sitä ei ole suositeltavaa asentaa täysin pystysuoraan, jotta kuplat pääsevät pois optiikan edestä. Laitteen kuori on ruostumatonta terästä, mutta optiikan edessä on muovipinta, jonka naarmuttamista tulisi välttää. Pyyhkimellä varustetun anturin pyyhin on vaihdettava säännöllisesti, ettei siihen kerry naarmuttavaa ainesta. (22.)

5 TOTEUTUS

5.1 Paikan valinta

Mittauspaikan on oltava edustava ja sen on täytettävä tietyt ehdot lämpötilan ja olosuhteiden osalta. Myös laitteiston ylläpidon ja huollon on onnistuttava sujuvasti.

Näytteitä otettiin alussa sekä öljynerotusaltaaseen johtavan kanaali 3:n putouksesta että eri puolilta öljynerotusallasta. Näytteillä haluttiin selvittää altaaseen tulevan veden ja altaan veden lämpötiloja. Myös altaan veden määrää ja ulkonäköä tarkkailtiin. Näytteenottopaikat valikoituivat veden korkeuden perusteella, sillä välillä altaassa on hyvin vähän vettä ja puoli allasta on kuivana.

EnviroFlu-anturin toimintalämpötilaksi on annettu 0–40 °C. Tämän takia öljynerotusaltaan veden lämpötilaa kartoitettiin ennen laitteiston asennusta. Lämpötilaa mitattiin sekä öljynerotusaltaasta että lipeälinjan kanaali 3:sta. Kanaali 3:ssa on kesällä korkeammat lämpötilat ja isommat virtaukset kuin muina vuodenaikoina. Kun lämpimälle vedelle ei ole käyttöä, se lasketaan kanaali 3:een.

Näytteistä mitattiin lämpötilan lisäksi pH, johtokyky, COD ja öljypitoisuus. Aluksi määritettiin kiintoainepitoisuus, mutta määrät olivat niin pieniä, ettei määrittelyä katsottu tarpeelliseksi jatkaa.

Näytteet otettiin kanaali 3:sta kuppimaisella näytteenottimella ja öljynerotusaltaasta upotettavalla näytteenottimella noin 10 - 20 cm veden pinnan alapuolelta. Näytteet haluttiin ottaa veden pinnan alta, koska oletettavasti öljy nousee veden pinnalle. Kuvassa 3 on näytteenotossa käytetty upotettava näytteenotin. Näytteenottimen tilavuus oli noin kaksi litraa.



KUVA 3. Upotettava näytteenotin

5.2 COD-pitoisuuden määrittäminen

COD-määrittäykset tehtiin pienillä Merck Cell Test COD -putkilla, joiden mittausalue on 0–150 mg/l. Tämä alue riitti yleensä hyvin. Yhden kerran määrittäminen tehtiin uudestaan käyttäen isompia 0–1500 mg/l COD-putkia, kun pienen putken mittausalue ei riittänyt. Näytettä ja nollanäytteenä käytettyä vettä pipetoitiin 2 ml putkeen, ravistettiin hyvin aineiden sekoittamiseksi ja pidettiin lämpöhauteessa 150 °C:ssa kaksi tuntia. Tämän jälkeen putkien annettiin jäähtyä ja pitoisuus mitattiin Merck Spectroquant® TR620 -laitteella.

5.3 Öljymäärittäykset

Öljymäärittäykset tehtiin Stora Enson laboratoriossa ja menetelmänä käytettiin standardia SFS 3010 Veden öljyn ja rasvan määrittäminen, infrapuna-

spektrofotometrinen menetelmä, jota Stora Enson laboratoriossa on käytetty öljymäärittelyksissä. Menetelmää käytetään haihtumattoman rasvan ja öljyn kokonaispitoisuuden määrittelyyn tai jommankumman pitoisuuden määrittelyyn. Liuottimena käytettiin tetrakloorietyleeniä menetelmässä mainitun hiilitetrakloridin sijasta. Määritysraja eli pienin määritettävissä oleva pitoisuus tällä menetelmällä on 0,1 mg/l. Öljymäärittelyä varten oli kerätty näytteitä kahden litran pulloihin, joita säilytettiin laboratoriossa viileässä.

Määritys aloitettiin mittaamalla 1000 ml näytettä dekanterilasiin ja kestäväimällä se 3 ml:lla väkevää suolahappoa. Uuttaminen suoritettiin lisäämällä näytteen joukkoon 50 ml tetrakloorietyleeniä ja sekoittamalla sekoittajalla noin 2 minuuttia. Sekoittamisen jälkeen näytteiden annettiin seistä 2 h, jotta näytefaasit saivat erottua. Vesi kaadettiin pois tarkasti varoen liuotinta ja liuotin kaadettiin sentrifugiputkiin. Näyteputket sentrifugoitiin faasien erottamiseksi. Uute suodatettiin natriumsulfaattikerroksen ja alumiinioksidipylvään läpi erlenmeyereihin. Valmiit näytteet ajettiin IR-spektrometrillä.

5.4 Sankotestit

Päämääränä on, että laitteiston antamiin tuloksiin voidaan luottaa. Tämän johdosta olisi hyvä tietää, mistä laitteen antamat piikit johtuvat. Anturien reagoimista eri näytteisiin testattiin sankotesteillä. Näytteiksi valittiin tärpätti, kiertovoiteluöljy eli turbiini 5:n öljy, raskas polttoöljy, mäntyöljy, mustalipeä, hydraulikkaöljy, piki, suopa ja kevyt polttoöljy. Näytteet ovat eri paikoissa Stora Ensolla käytettyjä öljyjä ja aineita, joita voi mahdollisesti päästä joskus öljynerotusaltaaseen ja jotka voivat aiheuttaa piikkejä.

Sankotestit tehtiin EHP-Tekniikan tiloissa Oulunsalossa. Testaustapana käytettiin EHP-Tekniikalla käytössä ollutta sankotesti-menetelmää. Menetelmässä isoon saaviin lisätään vettä ja testattavat laitteet upotetaan saaviin roikkumaan, niin että laitteiden anturit ovat vedessä. Näytettä lisätään yleensä pisara kerrallaan ja seurataan näytteen liukenemista, tarttumista pinnoille ja käyttäytymistä, esimerkiksi muodostaako näyte kalvon veden pinnalle. Tämän jälkeen vettä sekoitetaan voimakkaasti parin minuutin ajan.

Testit aloitettiin laskemalla testeihin käytetyn veden määrä mittaamalla sangon halkaisija ja veden korkeus. Tilavuudeksi saatiin noin 35 litraa. Testattavina laitteina olivat öljyä vedessä mittaava EnviroFlu ja COD:ta mittaava Lisa.

Jokaisen näytteen testaus aloitettiin vaihtamalla saaviin puhdas vesi ja pyyhkimällä saavi puhtaaksi seinämiin kertyneestä näytteestä. Testattiin kyseessä olevan näytteen tipan tilavuus laskemalla millilitran tippamäärä. Suopa oli koostumukseltaan niin paksua, ettei se muodostanut pisaroita, joten sen reagoivuutta testattiin kerralla 1 ml:n määrällä. Näytteen lisäämisen jälkeen katsottiin, liukeneeko se veteen. Jos näyte ei näyttänyt liukenevan muutamassa minuutissa, sekoitettiin joka tapauksessa 2–3 minuutin ajan voimakkaasti muovisauvalla, jotta saatiin näyte emulgoitumaan veden kanssa.

5.5 Laitteiston asennus öljynerotusaltaaseen

Laitteisto asennettiin 10.7.2014. Sen koeaika kesti kolme kuukautta ja päättyi 11.10.2014. EHP-Tekniikka asensi öljynerotusaltaaseen TriOSin EnviroFlu-fluoresenssianturin, TriOSin Lisa-anturin sekä McVan NEP95XX -sameusanturin.

Laitteet asennettiin kelluvalle lautalle, jotta ne eivät joudu ilmaan merenpinnan korkeuden vaihdellessa. Paikka valittiin lähes keskeltä öljynerotusallasta, koska lämpötila eri puolilla allasta oli lähes sama ja lisäksi tällä kohtaa oli riittävän syvä, vaikka veden määrä altaassa vaihtelee. Öljynerotusaltaan poikki menevälle kävelysillalle voitiin asentaa laitteiston tarvitsemat akut, paineilmapullo ja aurinkopaneeli. Laitteisto toimi koejakson aikana aurinkopaneelistä saatavalla energialla, mutta tulevaisuudessa se saa virtansa muualta. Kuvassa 4 näkyy asennettua laitteistoa.



KUVA 4. Asennettu laitteisto

5.6 EHP-Datapalvelun seuranta

EHP-Datapalvelussa laitteiston lähettämiä tuloksia voi seurata internetistä ympärivuorokauden pienellä viiveellä omalla käyttäjätunnuksella ja salasanalla. Palvelussa voi valita halutut arvot näkyviin ja halutun ajanjakson. Palvelu piirtää kuvaajan arvoista. Tulokset voi saada myös esimerkiksi Excel-taulukkona. Näytettäväksi valittavia arvoja olivat muun muassa veden lämpötila, EnviroFlu-anturin PAH(öljy) $\mu\text{g/l}$, Lisa-anturin SAC254, sameus ja akun varaus. Antureiden mittaustiheys oli aluksi 1 minuutti, josta sitä nostettiin niin, että mittaus tapahtui 5 minuutin välein. Viimeisten viikkojen ajan mittaus tapahtui 10 minuutin välein akun varauksen säästämiseksi.

Palvelussa näkyi, jos joku anturi oli antanut poikkeuksellisen korkeita tuloksia ja tehnyt kuvaajaan piikin.

5.7 Ylläpito ja huolto

Laitteistoa käytiin huoltamassa säännöllisesti koko testijakson ajan noin parin viikon välein. Anturien linssien puhtaus katsottiin ja tarkistettiin paineilmapullon vaihtotarve. Paineilmapullo vaihdettiin testijakson aikana kaksi kertaa. Paineilma puhdistaa linssijä juuri ennen mittausta maksimissaan 6 bar:n paineella. Huoltojen välillä anturien linssit eivät ehtineet likaantua paljoakaan, sillä puhdistus ei aiheuttanut muutoksia mittaustulosten tasossa.

5.8 Aikaan sidotut COD- ja öljymääritykset

Laitteiston asentamisen jälkeen haluttiin saada aikaan sidottuja COD- ja öljymäärityksiä laitteiston kalibrointia varten. Näytteitä otettiin kahdesti viikossa. COD-tuloksista saadaan kalibroimalla vastaavuus Lisa-anturin antamiin SAC 254 nm -arvoihin. Viimeisinä viikkoina näytteitä COD-määrityksiä varten otettiin kolmen sarjoina mahdollisimman pienellä välillä, jotta pystyttiin tarkastelemaan COD-pitoisuuden muuttumisen nopeutta, koska COD-arvot muuttuivat välillä nopeasti lyhyessä ajassa.

6 TULOKSET

6.1 Määritykset ennen laitteiston asennusta

Mittauksissa havaittiin, että lämpötila oli sekä altaassa että kanaalissa usein yli 40 °C. Laitteiston toimittajalta varmistettiin, että laitteistoa voi käyttää myös tätä korkeammassa lämpötilassa. Toimittaja oli testannut antureita +50 °C:ssa, eikä esteitä niiden käytölle ollut löytynyt. Mahdollisia haittoja korkeasta lämpötilasta olisi Lisa-anturin lampun hieman nopeampi kuluminen.

Tilanne tehtaalla oli alkukesästä normaali. Öljymäärät olivat hyvin pieniä. Öljymääritysmenetelmän määritysraja oli 0,1 mg/l ja tuloksista suurin osa jäi sen alle. Öljymäärityksiä pystyi tekemään laboratoriossa yhdellä kertaa seitsemän kappaletta. Koska tulokset olivat hyvin pieniä eikä poikkeavaa tilannetta tai näytettä ollut, ei määrityksiä ollut syytä tehdä kaikista näytteistä. Taulukossa 2 on tehtyjen määritysten tulokset.

TAULUKKO 2. Tulokset ennen laitteiston asennusta

K3= Näytteenottoaikka Kanaali 3		KA= Näytteenottoaikka Kanaaliallas									
Päivämäärä	Lämpötila °C	pH		Johtokyky mS/m		COD		Öljy mg/l			
	K3	KA	K3	KA	K3	KA	K3	KA	K3	KA	
16.5.2014	32		8,3		11,8		79		0,00		
26.5.2014	44	41	5,5	5,9	8,3	7,9	35	39	0,00	0,18	
28.5.2014	30	28	6,3	7,6	9,6	12,6	74	67	0,27	0,58	
2.6.2014	36	38	5,7	6,0	8,7	7,6	42	38	0,03	0,03	
4.6.2014	41	39	5,5	6,0	6,0	6,3	33	41	0,04	0,13	
6.6.2014	46	44	5,9	6,2	6,5	6,5	38	48		0,00	
9.6.2014	45	43	5,8	6,0	12,2	11,5	41	41		0,00	
11.6.2014	47	44	5,9	6,1	7,5	7,8	32	36		0,00	
13.6.2014	44	42	6,5	6,4	13,2	12,7	41	45		0,05	
16.6.2014	44	41	5,8	6,1	12,8	12,4	38	39		0,00	
19.6.2014	42	39	6,0	6,2	8,5	9,2	30	35			
23.6.2014	44	42	6,2	6,1	5,0	5,2	37	57			
25.6.2014	43	40	6,2	6,6	10,9	10,6	23	48			
Keskiarvo	41,4	40,1	6,1	6,3	9,3	9,2	41,8	44,5			
Keskihajonta	6,0	4,9	0,8	0,5	2,4	2,5	16,6	9,3			

6.2 Sankotestit

Testeissä huomattiin, että anturit reagoivat kaikkiin käytettyihin näytteisiin. Parhaiten EnviroFlu reagoi kevyeen polttoöljyyn, hydraulikkaöljyyn ja turbiini 5 –

öljyyn. Myös tärpähti, piki, suopa ja raskas polttoöljy näkyivät kohtuullisen hyvin EnviroFlu:n tuloksissa. Huonoiten EnviroFlu reagoi mustalipeään. Lisa huomasi muun muassa suovan, mutta sen mittaustuloksissa turbiini 5 -öljy, hydraulikkaöljy ja tärpähti eivät näkyneet paljoakaan. Mäntyöljy aiheutti tulosten nousua sekä Lisa- että EnviroFlu-anturilla.

EnviroFlu reagoi ennakko-odotusten mukaisesti erittäin herkästi kevyeen polttoöljyyn, jolla jo kaksi tippaa saaviin sai anturin näyttämään maksimiarvoaan 500 µg/l. Muut testatut näytteet reagoivat hitaasti kevyeen polttoöljyyn verrattuna. Tämä voi johtua esimerkiksi huonosta liukenevuudesta.

Antureiden reagoimisen vertailu olisi ollut helpompaa, jos näytteitä olisi lisätty suurin piirtein yhtä paljon. Nyt esimerkiksi raskaan polttoöljyn kohdalla todettiin, että anturit reagoivat, mutta testausta ei jatkettu pidempään, koska näyte ei liennut ja tarttui sangon seinämiin. Lisa-anturin tulokset eivät ole loppua kohden kovin luotettavia, sillä anturin linssi unohdettiin pyyhkiä ja testien jälkeen huomattiin, että se oli likainen siihen kertyneistä näytteistä. Testejä ei kuitenkaan uusittu.

6.3 Aikaan sidotut COD- ja öljytulokset

Näytteenotossa ei saatu kiinni isoja piikkejä. Piikit sattuivat osin hankaliin aikoihin, niiden tuloa ei voinut ennustaa ja lisäksi ne olivat useimmiten lyhytkestoisia. Isot piikit olisivat olleet hyödyllisiä kalibroitua varten. Yksi näyte antoi suuren tuloksen laboratorion COD-määrittämisessä, mutta vastaavaa piikkiä ei syntynyt datapalvelun antamiin tuloksiin. Taulukossa 3 on laboratoriossa saadut COD- ja öljytulokset.

EnviroFlu PAH(öljy) µg/l -anturia ei ole syytä kalibroida laboratoriomäärittämisissä saaduilla tuloksilla, koska laboratoriotulokset ovat hyvin pieniä, eivätkä alle määrittämissä olevat tulokset ole luotettavia. Anturin antama raakadata on riittävä. Laboratoriossa saatuja COD-tuloksia käytettiin kalibrointiin. EHP-tekniikka suoritti kalibroinnin ja laski SAC254-arvojen perusteella korrelaatiokäyrän

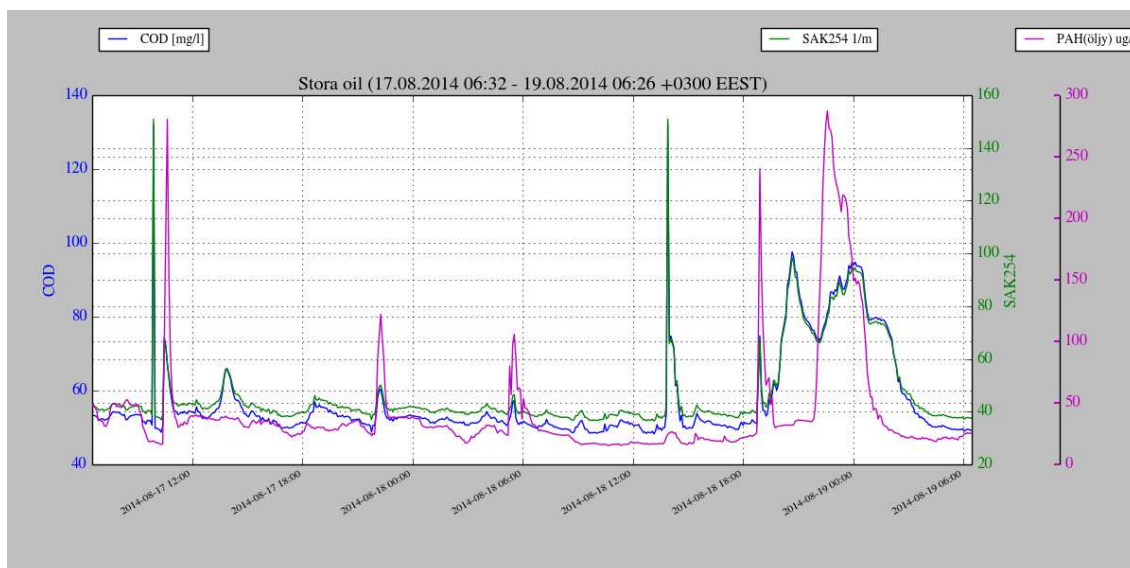
COD:lle. Stora Enson laboratorion vuorokauden keruunäytteistä tekemiä tuloksia ei voi käyttää kalibrointiin, koska ne ovat liian epätarkkoja.

TAULUKKO 3. COD- ja öljytulokset

Aika	COD mg/l	Öljy mg/l	
11.8.2014 klo 12:00	70	0,033	Huom! Öljy alle määrittysrajan 0,1 mg/l
13.8.2014 klo 11:05	54	0,219	
19.8.2014 klo 11:51	61	0,047	
20.8.2014 klo 12:35	57	0,051	Huom! Öljy alle määrittysrajan 0,1 mg/l
25.8.2014 klo 11:29	30	0,265	
29.8.2014 klo 11:02	43	0,050	Huom! Öljy alle määrittysrajan 0,1 mg/l
2.9.2014 klo 09:28	87	0,215	
3.9.2014 klo 10:03	74		
10.9.2014 klo 12:24	39		
11.9.2014 klo 10:40	36		
16.9.2014 klo 09:38	167		
17.9.2014 klo 12:42	46		
18.9.2014 klo 10:44	31		
23.9.2014 klo 09:06	39		
23.9.2014 klo 09:07	54		
23.9.2014 klo 09:09	63		
24.9.2014 klo 09:50	28		
24.9.2014 klo 09:52	28		
24.9.2014 klo 09:54	24		
29.9.2014 klo 09:43	44		COD ₂ : 39
29.9.2014 klo 09:45	51		COD ₂ : 48
29.9.2014 klo 09:47	47		COD ₂ : 51
30.9.2014 klo 12:48	38		
30.9.2014 klo 12:50	38		
30.9.2014 klo 12:52	54		
Keskiarvo	52,1	0,1	
Keskihajonta	28,0	0,1	

6.4 Datapalvelun tuloksia

Ainoa tiedetty vuoto oli meesauunin aiheuttama pikiöljyvuoto 17.8.2014. Isoja piikkejä muodostui pari päivää vuodon jälkeenkin, joten vuoto voi näkyä anturin tuloksissa mahdollisesti myös pitkällä viiveellä. Kuvassa 5 näkyy datapalveluun muodostuneet suuret PAH(öljy)-, SAK254- ja COD-piikit.



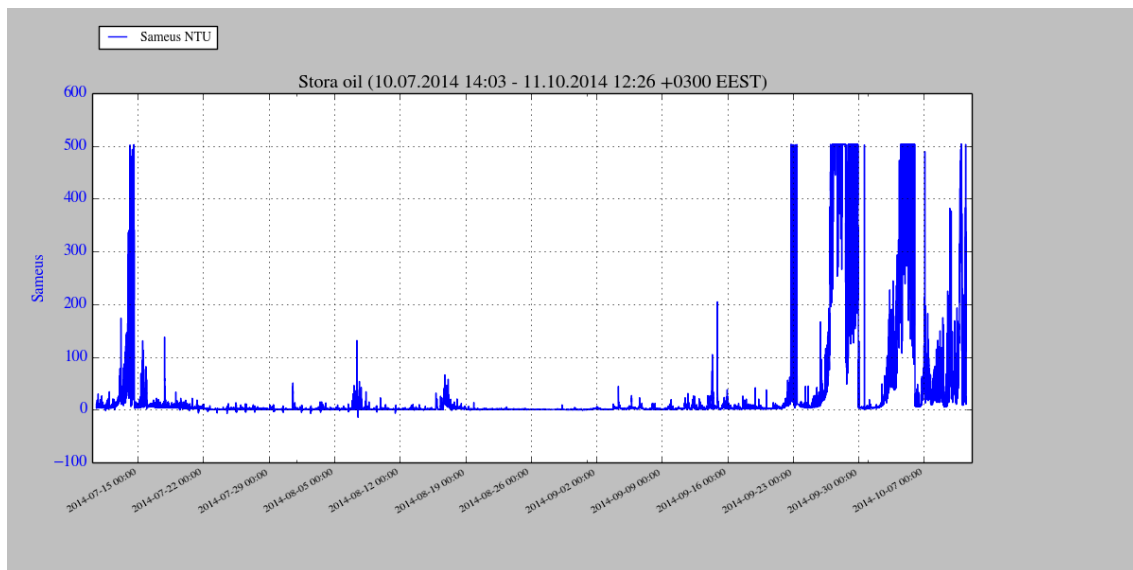
KUVA 5. Pikiöljyvudon aiheuttamat piikit 17.8. - 19.8.2014

Kuva 6 esittää koko koejakson SAK254-, PAH(öljy)- ja COD-tulosten keskiarvoja. Toinen keskiarvo on laskettu poistaen tavanomaisia arvoja suuremmat arvot, eli kun SAK254-arvo on ollut alle 50, PAH(öljy) on ollut alle 60 ja COD on ollut alle 66. Keskiarvoista nähdään arvojen suuntaa antava normaalitaso.

	SAK254 1/m	SAK254 1/m <50	PAH(öljy) ug/l	PAH(öljy) ug/l <60	COD [mg/l]	COD [mg/l] <66
Keskiarvo:	44,3	39,2	30,3	24,7	60,3	57,6
Keskihajonta:	18,1	5,6	25,6	8,6	11,0	7,4

KUVA 6. SAK254-, PAH(öljy)- ja COD-tulosten keskiarvot koko koeajalta

Kuvassa 7 näkyy sameustulokset koejakson ajalta. Sameudessa oli selkeästi enemmän piikkejä sellutehtaan seisokin aikana.



KUVA 7. Koko koejaksen sameustulokset

7 YHTEENVETO

Työn tarkoituksena oli seurata Stora Enso Oyj:n Oulun tehtaan öljynerotusaltaaseen asennettavien jatkuvatoimisten ympäristömittauslaitteiden kolmen kuukauden koejaksoa, tutustua asennettavaan laitteistoon ja tehdä analyysejä öljynerotusaltaasta.

Sankotesteissä EnviroFlu-anturi reagoi odotetun voimakkaasti kevyeen polttoöljyyn. EnviroFlu reagoi hyvin lähes kaikkiin muihinkin käytettyihin näytteisiin, kuten hydraulikkaöljyyn, tärpättiin ja raskaaseen polttoöljyyn, mutta huomattavasti hitaammin. Osa näytteistä, jotka aiheuttivat mittaustulosten nousua EnviroFlu-anturilla, eivät näkyneet Lisa-anturin tuloksissa. Lisa huomasi hyvin muun muassa suovan ja mäntyöljyn.

Laboratoriossa tehtyjen aikaan sidottujen COD-määritysten tuloksia käytettiin laitteiston paikalliseen kalibrointiin. Öljymääritysten tulokset olivat hyvin pieniä. Näytteenotossa ei esiintynyt isoimpia piikkejä. Niistä saaduilla tuloksilla olisi voinut olla hyötyä kalibroinnissa. Piikkien aikainen näytteenotto oli hankalaa, koska piikkien kesto ei yleensä ollut pitkä ja niiden tuloa ei voinut ennustaa.

Koejakson ainoa tiedetty vuoto oli meesauunin aiheuttama pikiöljyvuoto. Laitteisto havaitsi sen selvästi muodostamalla suuria piikkejä. Osa piikeistä tuli vasta pari päivää vuodon jälkeen, joten pitkätkin viiveet vuodon ja piikin välillä ovat mahdollisia. Koejaksolle ajoittui myös sellutehtaan seisokki, ja tämä poikkeustilanne näkyi mittaustuloksissa. EHP-Datapalvelusta oli helppo seurata laitteiston antamia tuloksia.

Mittauslaitteisto toimi koejakson aikana moitteettomasti ja reagoi hyvin tiedettyihin vuotoihin ja poikkeustilanteisiin. Käytettävyyden kannalta toiminnan luotettavuus on tärkeää. Laitteiston antamille mittaustuloksille pyritään miettimään myöhemmin sopivat hälytysrajat, joiden asettamiseen voi olla hyötyä tästä työstä.

LÄHTEET

1. Stora Enso lyhyesti. Stora Enso Oyj. Saatavissa: <http://www.storaenso.com/lang/finland/stora-enso-lyhyesti>. Hakupäivä: 4.11.2014.
2. Stora Enso Global Responsibility Report. 2013. Saatavissa: <http://www.storaenso.com/rethink/responsibility/global-responsibility-report>. Hakupäivä 3.10.2014.
3. Turvallisuustiedote Oulun seudun asukkaille 2009. Julkinen tiedote. Stora Enso Oyj, Arizona Chemical Oy, Eka Chemicals Oy, Eka Polymer Latex Oy.
4. Yksi suurimmista ja nykyaikaisimmista 2013. Tehdasesittely. Stora Enso Oyj. Sisäinen dokumentti.
5. Stora Ensolta miljoonapanos Oulun tehtaan uudistamiseen. 2013. Kaleva. Saatavissa: <http://www.kaleva.fi/uutiset/oulu/stora-ensolta-miljoonapanos-oulu-tehtaan-uudistamiseen/638814/>. Hakupäivä 5.10.2014.
6. KnowPulp-oppimisympäristö. Saatavissa: <http://www.knowpulp.com>. Vaatii kirjautumisen. Hakupäivä 13.10.2014.
7. Hämäläinen, Kirsi – Pesonen, Hanna-Leena – Teittinen, Outi 2001. Yrityksen ympäristöjärjestelmän rakentaminen. Helsinki: Kauppakaari/Talentum Media Oy.
8. Lipeälinja: Satunnaispäästöjen keräilyjärjestelmä. Prosessikaavio. 1999. Stora Enso Oyj. Sisäinen dokumentti.
9. Mortimer, Charles E. 1997. Kemia. Suomentanut ja soveltanut Hakkarainen, Marjatta 1997. Jyväskylä: Opetushallitus.
10. Suopajarvi, Hannu – Iljana, Mikko – Haapakangas, Juho 2013. Biomateriaipohjaisten ja vaihtoehtoisten raaka-aineiden ja tuotteiden fysikaaliset ja

kemialliset ominaisuudet. Saatavissa:

[www.oulu.fi/sites/default/files/content/WP2_1-Fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet_netti.pdf](http://www.oulu.fi/sites/default/files/content/WP2_1-Fysikaaliset_ja_kemialliset_ominaisuudet_netti.pdf). Hakupäivä 10.11.2014.

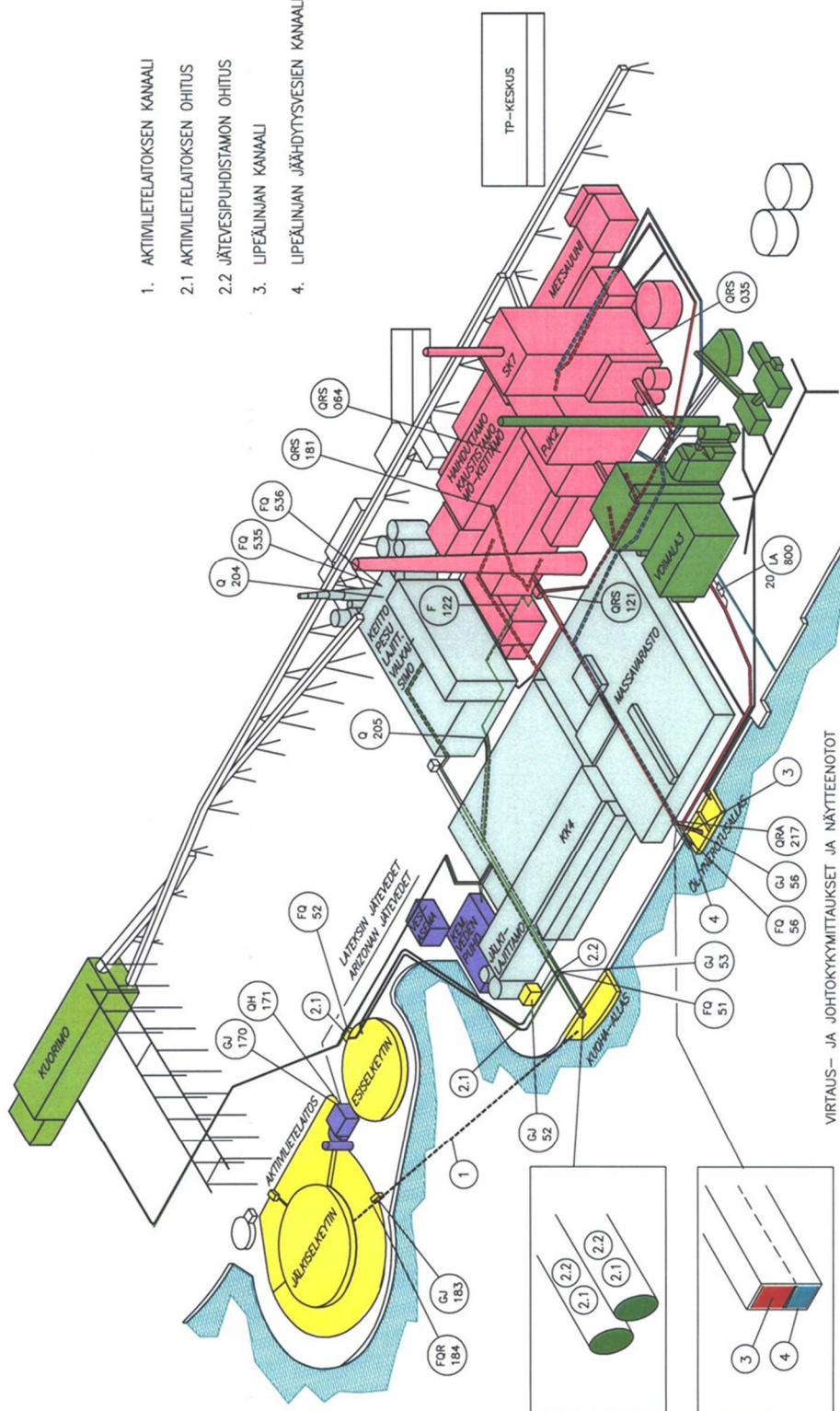
11. Suopajarvi, Hannu 2013. Biomateriapohjaisten ja vaihtoehtoisten raaka-aineiden saatavuusselvitys. Saatavissa: [cc.oulu.fi/~kamahei/z/research/2013_06_11/WP2.2-biomateriapohjaiset raaka-aineselvitykset_netti.pdf](http://cc.oulu.fi/~kamahei/z/research/2013_06_11/WP2.2-biomateriapohjaiset_raaka-aineselvitykset_netti.pdf). Hakupäivä 10.11.2014.
12. Fonselius, Jaakko – Rinkinen, Jari – Vilenius, Matti 1995. Koneautomaatio. Hydraulikka II. Helsinki: Opetushallitus.
13. Sawyer, Clair N. – McCarty, Perry L. 1978. Chemistry for environmental engineering. Third Edition. USA: McGraw – Hill Book Company.
14. Standardi SFS 3010. Veden öljyn ja rasvan määrittäminen. Infrapunaspektrofotometrinen menetelmä. 1994. 2. painos. Helsinki: Suomen standardisoimisliitto.
15. Jaarinen, Soili – Niiranen, Jukka 2008. Laboratorion analyysitekniikka. 5.–6. painos. Helsinki: Edita.
16. Arola, Hanna 2012. Johdanto. Teoksessa Arola, Hanna (toim.) 2012. Jatkuvat toiminnat sameusmittaus. Hyvät mittauskäytännöt ja aineiston käsittely. Ympäristöhallinnan ohjeita 2. Suomen ympäristökeskus. Vesikeskus. S. 7-8. Saatavissa: https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/41515/OH_Ohjeita_2_2012.pdf?sequence=1. Hakupäivä 6.11.2014.
17. Juusela, Ville 2012. Sameusmittausten historiaa. Teoksessa Arola, Hanna (toim.) 2012. Jatkuvat toiminnat sameusmittaus. Hyvät mittauskäytännöt ja aineiston käsittely. Ympäristöhallinnan ohjeita 2. Suomen ympäristökeskus. Vesikeskus. S. 9-11. Saatavissa: https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/41515/OH_Ohjeita_2_2012.pdf?sequence=1. Hakupäivä 6.11.2014.

18. Lindfors, Antti – Mäkinen, Risto 2012. Sameusanturit. Teoksessa Arola, Hanna (toim.) 2012. Jatkuvatoiminen sameusmittaus. Hyvät mittauskäytännöt ja aineistonkäsittely. Ympäristöhallinnan ohjeita 2. Suomen ympäristökeskus. Vesikeskus. S. 12-15. Saatavissa: https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/41515/OH_Ohjeita_2_2012.pdf?sequence=1. Hakupäivä 6.11.2014.
19. Puhdasta huipputekniikkaa ympäristömittauksiin ja ympäristöturvallisuuteen. 2014. EHP-Tekniikka Ltd. Saatavissa: <http://www.ehp-teknikka.fi/>. Hakupäivä 27.10.2014.
20. EnviroFlu-HC. 2009–2014. TriOS Mess- und Datentechnik GmbH. Saatavissa: http://www.trios.de/index.php?option=com_content&view=category&layout=trios&id=59&Itemid=85&lang=en. Hakupäivä 30.6.2014.
21. TriOS – optical sensors - Lisa. 2009–2014. TriOS Mess- und Datentechnik GmbH. Saatavissa: http://www.trios.de/index.php?option=com_content&view=category&layout=trios&id=82&Itemid=109&lang=en. Hakupäivä 30.6.2014.
22. ANALITE NEP9000 and NEP9500 Series Turbidity Probe User Manual. 2007. McVan Instrumets Pty Ltd. Saatavissa: http://www.observatormeteohydro.com/cms/uploads/documenten/licentie_1/document_159.pdf. Hakupäivä 6.11.2014.

JÄTEVESIEN MUODOSTUMINEN



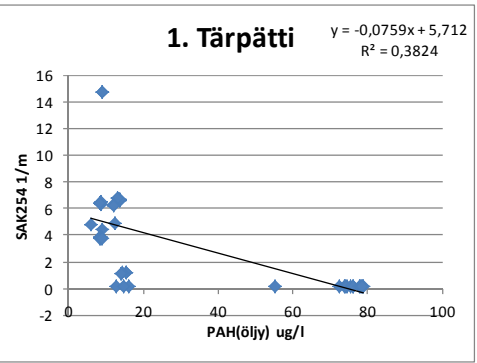
1. AKTIIVILELÄITÖKSEN KANAALI
- 2.1 AKTIIVILELÄITÖKSEN OHITUS
- 2.2 JÄTEVESIPUHDISTAMON OHITUS
3. LIPEÄLINJAN KANAALI
4. LIPEÄLINJAN JÄÄHDYTYSVESIEN KANAALI



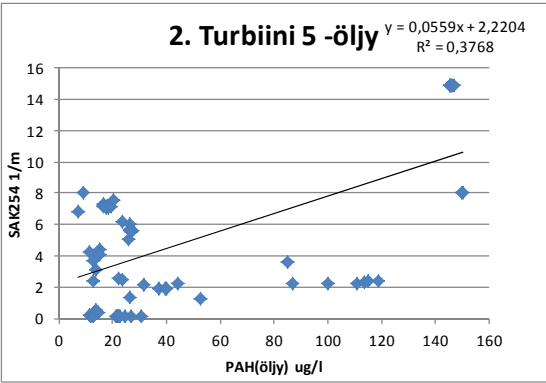
VIRTAUS- JA JOHTOKYKYMITTAUKSET JA NÄYTTENOTOT



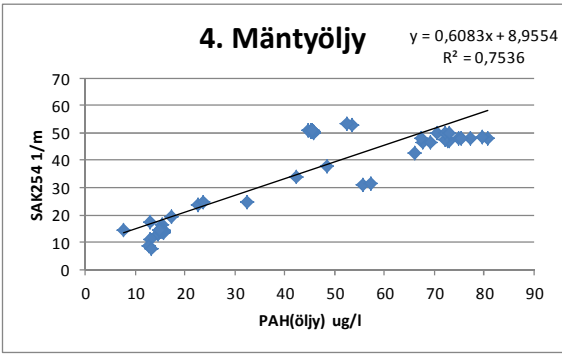
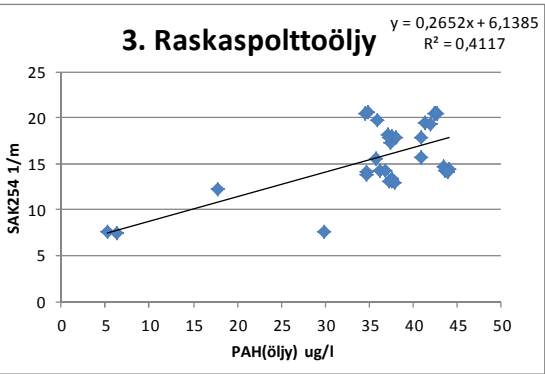
1. Tärpätti			
Näyttemäärä yht.	Aika	SAK254 1/m	PAH(öljy) ug/l
1 tippaa	10:46:49	4,78125	6,105006218
	10:47:49	4,40625	9,035408974
	10:48:50	6,328125	8,547008514
	10:49:50	6,46875	8,547008514
	10:50:50	6,421875	8,302808762
	10:51:50	3,890625	8,791209221
	10:52:50	3,796875	8,547008514
	10:53:53	3,84375	8,302808762
	10:54:53	3,796875	8,424908638
	10:55:53	3,796875	8,547008514
	10:56:53	3,796875	8,913309097
	10:58:56	14,765625	8,913309097
	10:59:56	14,71875	9,035408974
2 tippaa	11:00:56	0,140625	12,82051277
	11:01:56	4,875	12,21001244
	11:02:56	6,609375	13,67521381
	11:03:58	6,703125	13,43101311
3 tippaa	11:04:59	6,703125	13,55311394
	11:05:59	6,796875	13,06471348
	11:07:59	6,28125	12,08791256
	11:09:01	6,234375	11,96581173
	11:10:01	0,1875	15,99511623
	11:11:01	0,140625	14,89621449
	11:12:01	1,21875	15,38461494
	11:13:01	1,171875	15,50671577
13 tippaa	11:15:03	1,171875	14,28571415
	11:16:03	1,078125	14,16361427
	11:17:03	0,140625	55,18925476
	11:18:03	0,140625	72,40537262
	11:19:04	0,140625	74,48107147
	11:20:04	0,140625	73,74847412
	11:21:05	0,140625	74,23687744
	11:22:05	0,140625	75,45787811
	11:23:05	0,140625	76,19047546
	11:24:03	0,140625	76,06837463
	11:25:08	0,140625	77,89987946
	11:26:08	0,140625	78,02198029
	11:27:08	0,140625	78,38827515
	11:28:08	0,140625	78,75457764
	11:29:12	0,140625	78,38827515



2. Turbiini 5 -öljy			
Näyttemäärä yht.	Aika	SAK254 1/m	PAH(öljy) ug/l
1 tippaa	11:56:26	6,84375	7,326007366
	11:57:26	8,015625	9,15750885
	11:58:26	4,21875	11,35531139
	11:59:29	4,40625	15,01831532
	12:00:29	4,078125	15,01831532
	12:01:29	7,21875	16,36141586
	12:02:29	7,3125	16,48351669
	12:03:29	7,125	16,48351669
	12:04:30	7,125	18,07081795
	12:05:31	7,125	18,07081795
	12:06:31	7,078125	18,19291878
	12:07:31	7,078125	17,58241844
	12:08:31	7,171875	19,53602028
2 tippaa	12:09:31	7,546875	20,02441978
	12:10:34	6,140625	23,32112312
	12:11:34	6	26,37362671
	12:12:34	5,671875	26,12942696
	12:13:34	5,53125	26,86202621
	12:14:35	5,578125	27,10622787
	12:15:37	5,578125	26,49572563
	12:16:37	5,578125	27,10622787
	12:17:37	5,578125	26,86202621
	12:18:37	5,625	26,73992729
	12:19:39	5,0625	25,76312637
	12:22:39	3,703125	12,57631302
	12:23:39	3,09375	13,67521381
3 tippaa	12:24:42	2,390625	12,82051277
	12:25:42	2,578125	22,10012245
	12:26:42	2,484375	23,32112312
	12:27:42	0,140625	26,73992729
	12:29:46	0,1875	11,23321152
	12:30:45	0,140625	11,84371185
	12:31:46	0,140625	12,57631302
	12:32:46	0,5625	13,67521381
4 tippaa	12:33:46	0,375	14,77411461
	12:34:50	0,140625	21,36752129
	12:35:50	0,140625	21,61172104
	12:36:50	0,140625	21,8559227
	12:37:50	0,140625	30,40293121
	12:38:50	0,140625	22,10012245
	12:39:53	0,140625	22,71062279
	12:40:53	0,140625	24,54212379
	12:41:53	1,359375	26,12942696
	12:42:53	2,109375	31,50183105
	12:43:53	1,921875	37,11843872
	12:44:53	1,921875	39,3162384
	12:45:55	1,921875	40,1709404
15 tippaa	12:46:55	2,25	43,95604324
	12:47:55	1,21875	52,74725342
	12:48:55	3,5625	84,85958862
	12:49:56	2,25	87,05738831
	12:50:57	2,203125	100
	12:51:57	2,25	110,6227112
	12:52:57	2,296875	113,6752167
	12:53:57	2,34375	114,8962173
	12:55:00	2,390625	118,5592194
	12:57:00	14,859375	146,5201416
	12:58:00	14,90625	145,2991486
	12:59:00	14,90625	145,5433502
	13:00:02	14,859375	145,665451
	13:01:02	14,859375	145,4212494
	13:02:02	14,90625	145,5433502
	13:03:02	14,859375	146,1538391
	13:04:02	14,859375	147,1306458
	13:05:04	8,015625	149,9389496
	13:06:02	8,015625	150,1831512

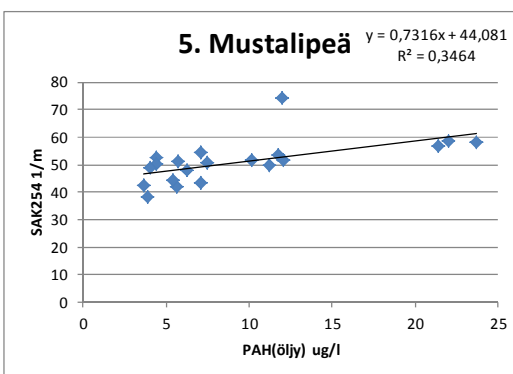


3. Raskaspolttoöljy			
Näytämäärä yht.	Aika	SAK254 1/m	PAH(öljy) ug/l
1 tippaa	13:13:09	7,59375	5,250305176
	13:14:09	7,5	6,349206448
	13:15:13	12,234375	17,82661819
2 tippaa	13:16:13	7,546875	29,79242897
	13:22:14	15,65625	40,90354156
	13:23:14	14,765625	43,46764374
	13:24:14	14,390625	44,07814407
	13:25:15	14,203125	43,58974457
3 tippaa	13:26:15	14,15625	43,83394241
	13:28:15	14,0625	34,67643356
	13:29:15	13,828125	34,67643356
	13:30:16	15,5625	35,77533722
	13:31:16	14,203125	36,14163589
	13:32:16	13,453125	37,60683823
	13:33:16	13,21875	37,60683823
4 tippaa	13:34:16	13,171875	37,24053574
	13:35:17	13,125	37,60683823
	13:36:17	13,03125	37,85103607
	13:37:17	17,296875	37,4847374
	13:38:17	17,90625	40,90354156
	13:39:17	19,5	41,26984024
	13:40:20	19,3125	42,00244141
5 tippaa	13:42:20	20,4375	34,55433273
	13:43:20	20,625	34,92063522
	13:44:20	19,734375	35,89743423
	13:45:22	14,296875	36,87423706
	13:46:22	18,1875	37,11843872
	13:47:22	18	37,60683823
	13:48:22	17,8125	37,24053574
	13:49:22	17,8125	37,9731369
	13:50:23	20,53125	42,61294174
	13:51:23	20,484375	42,3687439
	13:52:23	20,4375	42,73504257
	13:53:23	20,4375	42,61294174

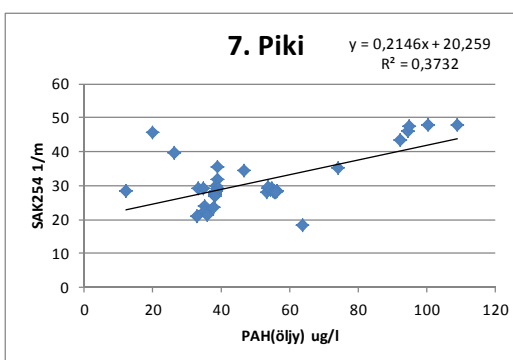


4. Mäntyöljy			
Näytämäärä yht.	Aika	SAK254 1/m	PAH(öljy) ug/l
1 tippaa	14:08:32	14,578125	7,570207596
3 tippaa	14:14:35	10,921875	12,94261265
	14:15:35	17,203125	13,06471348
	14:19:37	16,3125	15,26251507
4 tippaa	14:20:40	14,4375	15,62881565
	14:21:39	13,6875	15,62881565
5 tippaa	14:28:41	13,03125	14,65201473
	14:29:41	12,9375	14,52991486
	9:08:59	8,859375	12,57631302
	9:10:01	7,59375	13,30891323
	9:11:01	14,109375	15,75091553
	9:12:01	13,921875	15,26251507
	9:13:01	13,96875	15,14041519
	9:14:01	14,4375	15,01831532
	9:15:02	14,484375	15,38461494
	9:16:02	14,484375	14,89621449
5 tippaa + 1 ml	9:17:02	14,53125	14,89621449
	9:18:02	14,53125	15,14041519
	9:19:02	14,53125	14,89621449
	9:20:06	14,671875	14,89621449
	9:21:06	19,359375	17,21611786
	9:22:06	23,71875	22,46642303
	9:23:06	24,75	23,68742371
	9:24:06	24,796875	32,35653305
	9:25:07	33,65625	42,24664307
	9:26:09	37,734375	48,35165024
	9:27:09	30,84375	55,67765427
	9:28:09	31,640625	57,1428566
	9:29:09	42,421875	65,93406677
	9:30:13	46,265625	67,64347076
	9:31:13	46,6875	69,10866547
	9:32:13	46,921875	72,64957428
	9:33:13	47,203125	73,01587677
	9:34:13	47,53125	72,03907013
	9:35:15	47,8125	74,84737396
	9:36:15	47,859375	77,16727448
	9:37:15	48,09375	75,21367645
	9:38:15	48,1875	80,58608246
	9:39:15	48,328125	79,73137665
	9:40:19	48,046875	67,3992691
	9:41:19	50,015625	70,5738678
	9:42:19	49,734375	72,16117096
	9:43:19	49,734375	73,01587677
	9:44:19	49,921875	45,66544724
	9:45:21	50,15625	45,66544724
	9:46:24	50,296875	45,42124557
	9:47:24	50,296875	45,54334641
	9:48:24	50,390625	45,78754425
	9:49:24	50,390625	45,66544724
	9:50:27	50,484375	45,29914474
	9:51:27	50,53125	45,29914474
	9:52:27	50,671875	45,42124557
	9:53:27	50,765625	44,68864441
	9:54:27	50,859375	45,17704391
	9:55:27	51,046875	45,54334641
	9:56:29	52,59375	53,47985458
	9:57:29	53,484375	52,50305176

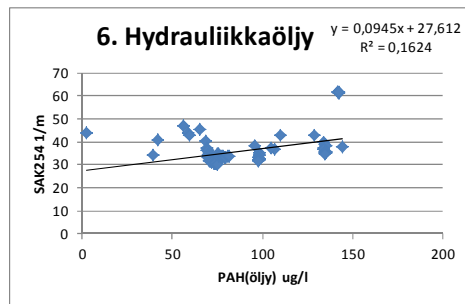
5. Mustalipeä			
Näytemäärä yht.	Aika	SAK254 1/m	PAH(öljy) ug/l
1 tippa	10:25:45	52,453125	4,39560461
	10:26:45	50,15625	4,39560461
	10:27:45	48,984375	4,029304028
2 tippaa	10:28:45	42,421875	3,663003683
	10:29:45	38,25	3,907203913
	10:30:49	41,859375	5,616605759
3 tippaa	10:31:49	47,90625	6,227106094
	10:32:49	44,484375	5,372405529
	10:33:49	43,21875	7,081807137
13 tippaa	10:34:49	50,625	7,448107243
	10:35:51	51,1875	5,738705635
	10:36:51	54,375	7,081807137
13 tippaa + 1 ml	10:37:51	49,734375	11,23321152
	10:38:51	51,46875	10,13430977
	10:39:51	53,296875	11,72161198
	10:40:56	51,75	12,08791256
	10:41:56	74,25	11,96581173
	10:42:56	56,71875	21,36752129
	10:43:56	58,3125	23,68742371
	10:44:56	58,546875	21,97802162



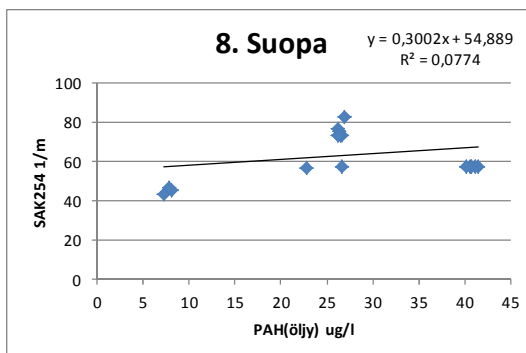
7. Piki			
Näytemäärä yht.	Aika	SAK254 1/m	PAH(öljy) ug/l
2 tippaa	12:42:59	28,59375	12,21001244
	12:43:59	45,65625	20,02441978
	12:44:59	39,5625	26,25152588
	12:45:59	29,0625	33,08913422
	12:47:00	24,140625	35,16483688
	12:48:02	22,40625	35,16483688
	12:49:02	21,75	35,77533722
	12:50:02	21,234375	36,01953506
	12:52:04	20,8125	32,72283173
3 tippaa	12:54:06	29,296875	34,67643356
	12:55:06	23,71875	37,72893906
	12:56:06	35,71875	38,8278389
	12:57:06	31,921875	38,70573807
	12:58:09	30,09375	38,46154022
	12:59:09	29,25	38,70573807
	13:00:09	28,546875	38,58363724
	13:01:09	28,078125	38,09523773
	13:02:11	27,703125	37,9731369
8 tippaa	13:03:11	27,375	38,09523773
	13:04:11	27	38,21733856
	13:05:11	34,3125	46,76434708
	13:06:11	28,078125	53,23565292
	13:07:14	29,25	53,72405243
	13:08:14	29,4375	53,72405243
	13:09:14	29,109375	54,82295609
	13:10:14	28,828125	54,45665359
	13:11:14	28,5	55,18925476
	13:12:17	28,453125	56,16605759
	13:13:17	28,40625	55,43345642
	13:14:17	28,265625	55,55555725
8 tippaa + 1 ml	13:15:17	28,265625	55,7997551
	13:16:17	18,421875	63,85836411
	13:17:15	35,25	74,23687744
	13:18:15	43,546875	92,18559265
	13:19:15	46,03125	94,62759399
	13:20:15	47,484375	94,74969482
	13:21:15	47,71875	100,2442017
	13:22:16	48,046875	109,035408



6. Hydrauliiikkaöljy			
Näyttemäärä yht.	Aika	SAK254 1/m	PAH(öljy) ug/l
3 tippaa	11:02:03	44,015625	2,197802305
	11:09:04	40,59375	42,12454224
	11:10:04	46,78125	55,92185593
4 tippaa	11:11:04	43,734375	58,85226059
	11:12:05	42,796875	59,46276093
	11:20:09	34,078125	39,56044006
	11:21:11	45,234375	65,07936859
	11:22:11	40,078125	68,62026978
	11:23:11	37,3125	69,35286713
	11:24:11	36,46875	69,10866547
	11:25:11	36,140625	69,84127045
	11:26:11	35,4375	70,32967377
	11:27:14	34,921875	70,20757294
	11:28:14	34,453125	70,08547211
	11:29:14	33,984375	70,08547211
	11:30:14	33,75	69,84127045
	11:31:16	33,421875	69,84127045
	11:32:16	33,1875	70,08547211
	11:33:16	32,953125	69,59706879
	11:34:16	32,71875	70,81806946
	11:35:16	32,578125	70,69596863
	11:36:18	32,484375	70,94017029
	11:37:19	32,296875	71,06227112
	11:38:19	32,15625	71,06227112
	11:39:19	32,0625	71,18437195
	11:40:19	31,921875	71,06227112
	11:41:16	31,78125	70,94017029
	11:42:22	31,734375	70,69596863
	11:43:22	31,453125	70,81806946
	11:44:22	31,359375	72,03907013
	11:45:22	31,21875	71,9169693
	11:46:23	31,078125	71,9169693
	11:47:26	31,078125	73,50427246
	11:48:25	30,9375	73,62637329
	11:49:25	30,796875	73,38217163
	11:50:25	30,75	73,50427246
	11:51:28	30,609375	73,74847412
	11:52:28	30,515625	74,11477661
	11:53:28	30,9375	74,23687744
	11:54:28	31,125	74,23687744
	11:55:28	30,609375	73,99267578
	11:56:28	30,5625	73,74847412
	11:57:29	30,46875	74,11477661
5 tippaa	11:58:29	30,421875	74,23687744
	11:59:32	30,46875	73,87057495
	12:00:32	30,1875	75,21367645
	12:01:35	38,0625	95,84859467
	12:02:35	35,296875	98,41269684
10 tippaa	12:03:35	34,125	98,6568985
	12:04:35	33	97,68009949
	12:05:35	32,765625	98,53479767
	12:06:37	32,390625	98,6568985
	12:07:37	32,109375	98,04639435
	12:08:37	31,6875	97,92430115
	12:09:37	36,84375	106,5934067
	12:10:37	42,703125	110,012207
	12:11:39	37,5	104,639801
	12:12:39	42,65625	128,8156281
	12:13:39	39,984375	133,8217316
	12:14:39	39	134,920639
	12:15:39	38,203125	135,5311279
	12:16:42	37,40625	134,1880341
	12:17:41	36,65625	134,1880341
	12:18:41	35,90625	134,4322357
	12:19:41	35,625	135,1648407
	12:20:41	35,4375	135,6532288
	12:21:43	35,25	134,4322357
	12:22:45	35,109375	135,5311279
	12:23:45	35,015625	134,7985382
	12:24:45	34,875	134,6764374
	12:25:45	34,875	74,84737396
	12:26:49	34,546875	75,45787811
	12:27:49	33,890625	75,82417297
	12:28:49	33,65625	76,67887878
	12:29:49	33,515625	77,53357697
	12:30:49	33,46875	78,26618195
	12:31:53	33,234375	79,12088013
	12:32:53	33,09375	79,48718262
	12:33:53	33,5625	80,58608246
	12:34:53	33,515625	81,31867981
	12:35:53	61,40625	142,4908447
	12:36:56	61,453125	142,1245422
	12:37:56	61,5	142,1245422
	12:38:56	61,453125	142,4908447
	12:39:56	37,78125	144,3223419



8. Suopa			
Näytämäärä yht.	Aika	SAK254 1/m	PAH(öljy) ug/l
1 ml	13:45:32	42,890625	7,326007366
	13:46:32	45,421875	8,180707932
	13:47:35	46,78125	7,814407825
	13:48:37	56,390625	22,83272362
	13:49:37	82,640625	26,98412704
	13:50:37	76,5	26,25152588
	13:51:37	74,8125	26,37362671
	13:52:40	73,40625	26,49572563
	13:53:39	73,265625	26,61782646
	13:54:39	72,984375	26,49572563
	13:55:39	72,890625	26,25152588
	13:56:39	72,84375	26,25152588
	13:57:41	57,375	26,61782646
	13:58:41	57,421875	41,39194107
	13:59:41	57,328125	41,14773941
	14:00:42	57,328125	40,78144073
	14:01:42	57,234375	40,6593399
	14:02:42	57,1875	40,1709404



9. Kevyt polttoöljy			
Näytämäärä yht.	Aika	SAK254 1/m	PAH(öljy) ug/l
1 tippa	14:13:46	5,625	6,593406677
	14:14:46	5,71875	6,593406677
	14:15:46	10,453125	7,081807137
	14:16:46	5,4375	52,74725342
	14:17:52	0,140625	33,82173538
	14:18:52	0,140625	117,8266144
2 tippaa	14:19:52	0,140625	119,4139175
	14:20:52	12,890625	500
	14:21:52	11,53125	446,7643433
	14:22:54	10,40625	452,5030518
	14:23:54	10,171875	500
	14:24:54	10,078125	500

